

#2

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Art Unit : 36th Floor
Examiner : 1600 Market Street
Serial No. : Philadelphia, PA 19103
Filed : Herewith
Inventors : Akira Kitamura
 : Ryoji Ichioka
 : Shinobu Yamakawa
Title : METHOD FOR CONVERTING
 : AROMATIC HYDROCARBONS

Docket: 1197-00

Dated: June 8, 2000

JCS32 U.S. PTO
09/589588
06/08/00

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

We submit herewith the certified copy of Japanese Patent Application No. 11-169100,
filed June 16, 1999, the priority of which is hereby claimed.

Respectfully submitted,

Austin R. Miller
Austin R. Miller
Reg. No. 16,602
Attorney for Applicants

ARM:rb
(215) 563-1810

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC832 U.S. PTO

09/589588



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 6月16日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第169100号

出 願 人

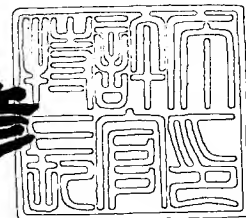
Applicant (s):

東レ株式会社

2000年 3月31日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3021408

【書類名】 特許願

【整理番号】 50L01340-A

【提出日】 平成11年 6月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 29/064
C01B 39/02

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名
 古屋事業場内

 【氏名】 北村 哲

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名
 古屋事業場内

 【氏名】 市岡 亮嗣

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名
 古屋事業場内

 【氏名】 山川 忍

【特許出願人】

 【識別番号】 000003159

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

 【氏名又は名称】 東レ株式会社

 【代表者】 平井 克彦

 【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005186

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

特平 11-169100

【物件名】	要約書	1
【プールの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族炭化水素の転化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ベンゼンを含み、かつ非芳香族化合物が 1 w t % 以下である芳香族炭化水素と触媒を接触させることを特徴とする芳香族炭化水素の転化方法。

【請求項 2】 ベンゼンを含む芳香族炭化水素中の非芳香族化合物を 1 w t % 以下に除去した後、触媒と接触させることを特徴とする請求項 1 記載の芳香族炭化水素の転化方法。

【請求項 3】 芳香族炭化水素の転化がトランスアルキル化反応であることを特徴とする請求項 1、2 のいずれか 1 項記載の芳香族炭化水素の転化方法。

【請求項 4】 原料に炭素数 9 以上のアルキル芳香族炭化水素を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の芳香族炭化水素の転化方法。

【請求項 5】 原料中のベンゼンおよび炭素数 9 以上の芳香族炭化水素を減少させ、生成物中の炭素数 7、8 の芳香族炭化水素を増加させることを特徴とする請求項 4 記載の芳香族炭化水素の転化方法。

【請求項 6】 触媒がゼオライトを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の芳香族炭化水素の転化方法。

【請求項 7】 触媒に周期律表の第 VIB 族、第 VIIB 族、第 VIII 族金属のうち、少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の芳香族炭化水素の転化方法。

【請求項 8】 触媒がモルデナイトおよびレニウムを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の芳香族炭化水素の転化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族炭化水素の転化方法に関するものであり、さらに詳しくはベンゼンを含み、かつ非芳香族化合物が 1 w t % 以下である芳香族炭化水素原料を用いた芳香族化合物の転化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

最近の環境問題に対する要求、規制は厳しいものとなってきた。なかでも、よりクリーンな燃料の需要はますます大きくなってきている。特に、ガソリンに関しては、ガソリン中のベンゼンが人の健康に与える影響が大きな問題となりつつあり、アメリカではすでにガソリン中のベンゼン濃度が規制されている。日本、ヨーロッパなどでも規制の動きがあり、ガソリン中のベンゼン削減に、石油会社は対応している。

【0003】

市場の高オクタン燃料需要に答えるため、高オクタン価である、ベンゼンをはじめとする、トルエン、キシレンなどのアルキル芳香族炭化水素は、従来より重要なガソリン基材として、ガソリン中に高濃度に含有されていた。ガソリンは、通常、接触改質、クラッキングなどの精油工程で製造されており、各工程の留出物にはベンゼンが含まれているが、上記環境対策によりガソリン中のベンゼンを抜き出すとすると、日本で生産される改質ガソリン中のベンゼンだけでも約70万トンとなるため、ベンゼンの有効利用は緊急の課題となっている。ベンゼンの利用法としては、炭素数9以上の芳香族炭化水素とのトランスアルキル化反応により、トルエン、キシレンを製造する技術が知られている。トルエン、キシレンはベンゼンのように人の健康に対する影響は現在のところ問題ないとされており、また、ベンゼンより高オクタン価であるため、ガソリンのオクタン価を上げる点からも好ましい反応である。

【0004】

通常、ガソリンから抜き出されるベンゼンは、蒸留工程によって分離される。このベンゼン留分には、ベンゼン沸点範囲に近い非芳香族化合物、なかでもパラフィン、オレフィン、ナフテンなどの非芳香族炭化水素が多量に含まれる。これらのノンアロマを多量に含んだベンゼン留分を、炭素数9以上の芳香族炭化水素と水素存在下でトランスアルキル化反応すると、芳香族のトランスアルキル化とともにパラフィンなどの分解反応が起こる。副反応である分解反応が起こると、水素消費量が増大し、分解熱による発熱が大きくなるのが問題である。

【0005】

米国特許第 5, 347, 061 号には、ガソリン留分中のベンゼンと炭素数 9 以上の炭化水素を炭素数 7 および 8 のアルキル芳香族化合物に転化する方法が開示されている。これは、酸性メタロシリケート触媒の存在下で、改質ガソリンを蒸留して得られるベンゼンに富む炭素数 6 の炭化水素ストリームと、炭素数 9 以上の炭化水素ストリームを、分解反応、トランスアルキル化反応、アルキル化反応により、炭素数 7 および 8 の芳香族炭化水素を製造するプロセスに関するものである。しかしながら、米国特許第 5, 347, 061 号では、ベンゼンのアルキル化を行うため、炭素数 9 以上の炭化水素を積極的に接触分解し、アルキル化剤として用いるため、非芳香族炭化水素の存在が必須である。

【0006】

特開平 9-38497 号公報には、元素周期律表第 VII I 族金属成分を担持させた結晶性アルミノ珪酸塩触媒の存存下、ナフサ接触改質生成物から分留されたベンゼン含有留分と接触分解生成物から分留されたトリアルキルベンゼン含有留分とを原料とするトランスアルキル化反応により、モノアルキルベンゼン及びジアルキルベンゼンを主成分とする反応生成物を生成させる芳香族炭化水素変換方法に関して開示されている。結晶性アルミノ珪酸塩としては、形状選択性指数の低いモルデナイトはコーキングによる劣化が大きく実用的価値に乏しく、全吸着容量および形状選択性指数から TSZ が好ましいとされている。

【0007】

特開平 9-155198 号公報には、ミクロ細孔の最大細孔径が 0.6~1.0 nm、SiO₂/Al₂O₃ 比が 50 以上のゼオライトを含有する担体に、周期律表第 VII I 族金属および第 VI A 族金属から選ばれる金属またはその化合物を担持させた触媒を用い、特定の沸点範囲を有し、かつベンゼンを含有しない原料油中に含まれる炭素数 9 以上の芳香族炭化水素化合物を水素の存在下でトルエンと炭素数 8 の芳香族炭化水素化合物に転化する方法が開示されている。ゼオライトとしてはモルデナイトが好ましく、金属としてはニッケル、パラジウム、モリブデンが好ましいとされている。

【0008】

特開平 9-38505 号公報には、ミクロ細孔の最大細孔径が 0.6~1.0

nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が50以上のゼオライトを含有する担体に、周期律表第VIII族金属および第VIA族金属から選ばれる金属またはその化合物を担持させた触媒を用い、特定の沸点範囲の原料油中のベンゼンおよび炭素数9以上の芳香族炭化水素化合物を水素の存在下でトルエンと炭素数8の芳香族炭化水素化合物に転化する方法が開示されている。

【0009】

特開平9-187658号公報には、ミクロ細孔の最大細孔径が0.6~1.0nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が50未満のゼオライトを含有する担体に、周期律表第VIII族金属および第VIA族金属から選ばれる金属またはその化合物を担持させた触媒を用い、特定の沸点範囲の原料油中のベンゼンおよび炭素数9以上の芳香族炭化水素化合物を水素の存在下でトルエンと炭素数8の芳香族炭化水素化合物に転化する方法が開示されている。

【0010】

国際公開98/12159号公報には、エチル基又はプロピル基がついた炭素数9の芳香族化合物を少なくとも20%以上含む芳香族原料を用いて、パラジウム担持の脱アルミしたシリカ/アルミナ比12~30のモルデナイトを含む触媒に水素存在下で接触させて、トルエン、キシレンリッチの生成物を得る芳香族原料を転化するプロセスが開示されている。

【0011】

国際公開96/24568号公報には、制御指数0.5~3のゼオライトを含み、水素化部位を持ち、核水添能力を抑える処理をした触媒と、炭素数9以上の芳香族炭化水素と、ベンゼン、及び/又はトルエンを含む原料を接触させて、炭素数9より小さい芳香族に転化するプロセスが開示されている。

【0012】

米国特許第5406016号には、特定反応条件下で、12員環ゼオライトにより、ベンゼンとアルキル基が2個以上ついた炭素数10以上のアルキル芳香族をメチルベンゼン類に転化するプロセスが開示されている。

【0013】

しかし、上記の例では、芳香族化合物の転化をする際に効率の点が十分でなく

、非芳香族化合物の処置法について何の記載もない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ベンゼンを含有する芳香族炭化水素原料を転化する際に、水素消費量を抑え、触媒劣化が小さい、ベンゼンをより有効的に利用できるベンゼンを含有する芳香族炭化水素原料の転化方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、芳香族炭化水素原料中の非芳香族化合物、なかでもパラフィン、オレフィン、ナフテンなどの非芳香族炭化水素含有量を減少させることにより、芳香族炭化水素を転化する際に、水素消費量を抑え、触媒劣化が小さいことを見出した。これにより、反応での非芳香族化合物の分解熱の発生も抑えられる。

【0016】

本発明は、非芳香族化合物が1%以下であるベンゼン含有芳香族炭化水素原料を用いた芳香族炭化水素の転化方法を提供する。

【0017】

即ち、本発明は、ベンゼンを含み、かつ非芳香族化合物が1wt%以下である芳香族炭化水素と触媒を接触させることを特徴とする芳香族炭化水素の転化方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に述べる。

【0019】

本発明では、非芳香族化合物が1wt%以下のベンゼン含有芳香族炭化水素原料を用いて、芳香族炭化水素を転化する。原料は、非芳香族化合物を除去して用いるのが好ましい。転化して得られた芳香族炭化水素は通常の化学原料として用いてもよいし、ベンゼンを抜き出した分不足するガソリン基材として用いてもよく、ガソリンから抜き出したベンゼンを有効利用できる。

【0020】

本発明における、非芳香族化合物とは、芳香族炭化水素以外の化合物であり、具体的には、パラフィン、オレフィン、ナフテンなどの非芳香族炭化水素である。本発明では、これらの非芳香族化合物が、原料であるベンゼンを含む芳香族炭化水素の1wt%以下であることが特徴である。

【0021】

本発明における、芳香族炭化水素の転化とは、具体的には、トランスアルキル化、脱アルキル化、不均化の各反応のうち少なくとも1つをいう。反応は、トランスアルキル化、脱アルキル化、不均化の各反応のうち少なくとも1つが起こる条件で行い、通常水素存在下で行う。反応圧力としては、0.1~100MPa、好ましくは、0.5~60MPa、更に好ましくは、1~50MPaである。圧力が低すぎると触媒の劣化が速く、反応速度も遅くなり、圧力が高すぎると、装置面で不経済である。反応温度は200~650℃、好ましくは250℃~500℃である。反応温度が低いと反応速度が遅くなり、高すぎると分解が激しくなり、触媒劣化が速くなる。水素流量は、水素/原料(mol/mol)で、0.1以上20以下、好ましくは0.5以上10以下である。流量が少なすぎると触媒劣化が速くなり、流量が多いと不経済である。

【0022】

本発明で用いられる原料は、ベンゼンを含んでいる芳香族炭化水素である。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルトルエン、プロピルベンゼン、テトラメチルベンゼン、エチルキシレン、ジエチルキシレン、プロピルトルエン、あるいはその他の芳香族炭化水素のいずれを含有していてもよい。トルエン及び/又はキシレンを生成物として取り出す場合は、原料中のトルエン及び/又はキシレン含有量は、平衡組成以下であることが必要である。

【0023】

原料は、接触改質油など、通常、各精油工程から得られるガソリン沸点範囲のものを原料として使用できる。また、各精油工程から得られた原料油を組み合わせる原料としてもよい。原料油は、特に改質反応器出の原料油などは、通常蒸留

によりC5-留分、C6留分、C7留分、C8留分、C9+留分などの適当な沸点範囲の留分に分離される。本反応では、分離した留分を組み合わせ用いてもよいし、分離しないでそのまま用いてもよい。いずれの場合も、原料にはベンゼンを含んでいることが必須である。

【0024】

改質反応では、一般的に炭素数が少ない留分ほど非芳香族化合物含有率が高く、C6留分では非芳香族化合物含有率が50%を超えることもある。これらの非芳香族化合物は、蒸留、抽出により芳香族化合物と分離することが好ましい。原料は、このように非芳香族化合物を除去した後、触媒と接触させて転化する。

【0025】

本発明に用いるベンゼン含有芳香族化合物原料は、非芳香族化合物含有量が1%以下であることが特徴である。非芳香族化合物の含有率が1wt%を超える場合には、分解による水素消費が激しく、分解熱の発生も大きくなり、分解生成物による触媒の劣化も大きい。非芳香族化合物含有量は、好ましくは0.5wt%以下、さらに好ましくは0.1wt%以下である。

【0026】

非芳香族化合物は、蒸留あるいは抽出により、原料中から除去するのが好ましい。非芳香族化合物の除去は転化反応前であれば、蒸留によって原料油を各留分に分離した後に行っても、蒸留前に行ってもかまわない。除去した非芳香族化合物は、直接、あるいは異性化工程によりオクタン価を高めてガソリン基材として使用できる。

【0027】

原料油中のベンゼン含有量には特に規定はないが、ベンゼンを効率的に他の芳香族炭化水素に変換するには5wt%以上80wt%以下、好ましくは10wt%以上70wt%以下、更に好ましくは15wt%以上60wt%以下である。

【0028】

さらに本発明では、原料油中に炭素数9以上のアルキル芳香族炭化水素を含むことが好ましい。なかでも炭素数9および10のアルキル芳香族炭化水素を含むことが好ましい。炭素数9のアルキル芳香族炭化水素とは、トリメチルベンゼン

、エチルトルエン、プロピルベンゼンであり、炭素数10のアルキル芳香族炭化水素とは、テトラメチルベンゼン、エチルキシレン、ジエチルキシレン、プロピルトルエン、ブチルベンゼンである。なかでもトリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼンが好ましい。原料油中の炭素数9以上のアルキル芳香族炭化水素含有量に特に制限はないが、ベンゼンとのトランスアルキル化を効率よく進行させるために5wt%以上90wt%以下であるのがよい。より好ましくは7wt%以上85wt%以下である。更に好ましくは10wt%以上80wt%以下である。

【0029】

本発明では、さらに具体的にはベンゼンと炭素数9以上の芳香族炭化水素を含む非芳香族化合物が1%以下である芳香族炭化水素原料を用いて、トランスアルキル化反応により生成物を得ることを特徴とする。生成物とのトランスアルキル化反応が起きてもよい。トランスアルキル化反応として、具体的には、ベンゼンとトリメチルベンゼンからトルエンおよびキシレンの生成、ベンゼンとテトラメチルベンゼンからトルエン、キシレンおよびテトラメチルベンゼンの生成、ベンゼンとキシレンからトルエンの生成、トルエンとトリメチルベンゼンからキシレンの生成、トルエンとテトラメチルベンゼンからキシレンおよびトリメチルベンゼンの生成、ベンゼンとジエチルベンゼンからエチルベンゼンの生成などがあげられるが、他のいずれのトランスアルキル化反応が起きてもよい。これらの反応により、原料油中のベンゼンおよび炭素数9以上の芳香族炭化水素はともに減少し、生成物中の炭素数7および8の芳香族炭化水素が増加する。生成物からは、炭素数7及び／又は炭素数8の芳香族炭化水素を抜き出すのが好ましい。残りの生成物はリサイクルして用いてもよい。

【0030】

本発明ではトランスアルキル化反応以外にも、不均化反応、脱アルキル化またはアルキル化反応が起きてもよい。

【0031】

本発明で用いる触媒は、芳香族の転化用触媒であり、具体的には、トランスアルキル化が起こるものならばどのようなものでもよい。また、不均化、脱アルキ

ル化又はアルキル化が起きてもよい。好ましくは、メチル基は保持したまま、エチル基、プロピル基を選択的に脱アルキル化し、同時にトランスアルキル化能を持つものである。具体的には、形状選択性メタロシリケート触媒が好ましく、なかでも、結晶性アルミノシリケートが好ましい。特にゼオライトが好ましく、モルデナイト、Y、X、ベータ、Z SM-5などいずれのゼオライトも使用可能であるが、より好ましくはモルデナイトである。

【0032】

ゼオライトは適当な金属イオン、あるいは水素イオンにイオン交換してもよい。好ましくは水素型である。

【0033】

触媒には必要に応じてバインダーを用いてもよい。バインダーには特に制限はなく、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、マグネシアなどの無機酸化物、モンモリロナイト、カオリン、セピオライト、酸性白土などの粘土類など任意のものをそのまま、あるいは組み合わせて用いることができるが、好ましくはアルミナである。バインダーの量についても特に制限はないが、好ましくは触媒重量に対して20wt%以上60wt%以下である。

【0034】

触媒は、触媒の活性を向上させ、触媒寿命を延長させる目的で、水添活性を持つ部位を含むものが好ましい。水添活性を持つものであれば任意のものを用いることができる。触媒のゼオライト自身が水添活性をもつ場合もあるが、好ましくは、周期律表の第VIB族、第VIIB族、第VIII族金属のうち少なくとも1種を含むものである。第VIB族とは、具体的にはクロム、モリブデン、タングステン、好ましくはモリブデンである。第VIIB族とは、具体的にはマンガン、テクネチウム、レニウムであり、好ましくはレニウムである。第VIII族とは鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金であり、好ましくはニッケル、パラジウム、白金である。もっとも好ましいのはレニウムである。これらの金属は、単体、及び／又は化合物として担持させたものが好ましい。金属の担持法については特に制限はなく、含浸法、CVD法など通常用いられるものが使用できる。金属の担持量についても特に制限はなく、

反応条件などにより、適宜選択すればよいが、好ましくは触媒に対して0.001 wt %から10 wt %、より好ましくは0.01 wt %から5 wt %、更に好ましくは0.02 wt %から2 wt %である。

【0035】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

【0036】

実施例1

粉末状ナトリウム型合成モルデナイト105 g、 α -アルミナ45 g、アルミナゾル（アルミナとして10重量%含有）12 g、アルミナゲル（アルミナとして70重量%含有）10.5 g及び適当量のイオン交換水を混合を約2時間混練し、外径1.2 mm ϕ \times 長さ1.0 mmのヌードル状に成形した後120℃で16時間乾燥する。この成形体50 g（520℃乾燥状態）を空気雰囲気下で400℃、5時間焼成し冷却する。これを10重量%塩化アンモニア水溶液100 gを用いて80～85℃で1時間処理し、液を濾別後水洗する。さらに、5重量%酒石酸水溶液100 gを用いて80～85℃で3時間処理し、液を濾別後水洗する。5重量%酸化レニウム（VII）水溶液6.5 gに室温で浸漬する。これを120℃で16時間乾燥後、540℃で8時間、空気雰囲気下で焼成しH型合成モルデナイト触媒を得る。この触媒を用いて、固定床流通反応器で、原料として表1に示す組成の原料を蒸留して非芳香族化合物を除去したものを接触させた結果を表1に示す。反応条件は以下のとおりである。

【0037】

反応条件	温度	400℃
	圧力	2.5 MPa ^{-G}
	液空間速度	2.3 h ⁻¹
	水素／原料	4.0 mol/mol

反応での水素消費量は原料に対して0.84 wt %、触媒劣化速度は生成物中のキシレン濃度で判定し、-0.04 wt %/100時間であった。

【0038】

【表 1】

組成	除去前原料 (wt%)	除去後原料 (wt%)	生成物 (100時間) (wt%)
非芳香族化合物	10.0	0.1	10.7
ベンゼン	21.3	22.6	8.0
トルエン	1.3	1.4	27.7
C8芳香族化合物	0.3	0.3	33.5
C9芳香族化合物	62.3	70.2	17.6
C10芳香族化合物	4.8	5.4	2.5

比較例1

実施例 1 の条件で、原料を蒸留せずに接触させた結果を表 2 に示す。反応での水素消費量は原料に対して 1.14 wt %、触媒劣化速度は -0.08 wt % / 100 時間であった。

【0039】

【表 2】

組成	原料 (wt%)	生成物 (100時間) (wt%)
非芳香族化合物	10.0	19.5
ベンゼン	21.3	7.7
トルエン	1.3	25.8
C8芳香族化合物	0.3	29.7
C9芳香族化合物	62.3	15.1
C10芳香族化合物	4.8	2.2

【0040】

【発明の効果】

本発明により、非芳香族化合物含有量が 1 wt % 以下である、ベンゼンを含む芳香族炭化水素原料を用いた芳香族化合物を触媒と接触させることにより、水素消費量、および触媒活性の低下を抑え、トルエン、キシレンなどの有用な芳香族炭化水素へ転化することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】水素消費量を抑え、触媒劣化が小さい、ベンゼンを含有する芳香族炭化水素原料の転化方法を提供する。

【解決手段】触媒と接触させる前に、ベンゼンを含む芳香族炭化水素中の非芳香族化合物を 1 w t % 以下にする。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名 東レ株式会社